Beitrag

zur

Kenntnis der Volumen- und Dichtigkeitsänderungen von Flüssigkeiten

durch Absorption von Gasen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen vertheidigt

am 24. Juli 1901, Mittags 12 Uhr

von

Ernst Menzel

aus Bernkastel.

ACAD. LOCO BAT. BIBL.

Opponenten:

cand. math. **G. Laubenthal,**
Dr. phil. **W. Schuler,**
Gymnasiallehrer **E. Wansleben.**

Coblenz
Druck der Görres-Druckerei (Cobl. Volksztg).
1901.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548103_0086

Ueber die Volumen- und Dichtigkeitsänderungen von Flüssigkeiten durch absorbirte Gase sind nur einige ältere Abhandlungen vorhanden, in welchen diese Aenderungen auch nur nebenbei anläßlich anderer Untersuchungen in Bezug auf die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten erwähnt werden. So hat gegen Ende des 18. Jahrhunderts T. Bergmann (Opuscula Chemica et Physica I p. 9 und Schwedische Abhandlungen XXXV p. 170 der deutschen Uebersetzung) das spez. Gewicht des mit Kohlensäure gesättigten Wassers bei 2° gleich 1,0015 und die hierbei vorgekommene gesammte Gewichtszunahme gleich 0,0022 gefunden. Ganz im Anfange des vorigen Jahrhunderts fand P. Thomson (A Treatise on Chemistry), daß ein Volumen Wasser mit Ammoniak gesättigt zu 1,666 wird, mit Salzsäure zu 1,500, mit Schwefeldioxyd zu 1,040 und mit Chlor zu 1,002. Dann ruhte eine lange Zeit die Untersuchung auf diesem Gebiete, bis im Jahre 1863 Deicke dieselbe wieder aufnahm und Versuche mit der Absorption von Salzsäure anstellte, wobei er auch die dabei auftretende Ausdehnung des Wassers bestimmte. In den Abhandlungen von Mackenzie und Nichols (Wiedem. Ann. III p. 134, 1878) und von Nichols und Wheeler (Phil. Mag. 1881) ist die Frage etwas eingehender erörtert worden. Erst K. Angström (Öfvers of Kongl. Vet. Ak. Förh. 1881 und Wiedem. Ann. XV p. 297, 1882) stellte die ersten umfassenderen und allseitigeren Untersuchungen dieser Fragen an. Er führte auch den Begriff „Absorptions-Dilatations-Coefficient" ein und definirte ihn als die relative Volumzunahme der Flüssigkeit durch

Absorption der Volumeneinheit des Gases bei 0° und bei 760 mm Druck. Nach ihm untersuchte A. Blümcke (Wiedem. Ann. XXIII 1884) die Volumzunahme sowohl in Bezug auf verdünnte wie auch auf durch starken Druck concentrirte Gaslösungen. Ferner haben Bellatti und Lussana (Atti Ist. Ven. (6) VII 1889 und Beibl. der Ann. Bd. 14) die Größe des Absorptions-Dilatations-Coefficienten und seine Aenderungen mit der Temperatur untersucht. K. Angström hat dann noch in einer zweiten Abhandlung nach einer anderen Methode Untersuchungen mit verschiedenen Gasen und Flüssigkeiten angestellt, und schließlich hat E. Almén (Öfvers. K. Vetens. Akad. Förh. 1898 und Beiblätter zu den Ann. Bd. 24, 1900) in einer Arbeit über hierhergehörige Fragen nach der Methode von K. Angström Bestimmungen ausgeführt.

Es mögen hier kurz die Resultate der bedeutenderen dieser Arbeiten über die Bestimmung des Absorptions-Dilatations-Coefficienten für verschiedene Gase und verschiedene Flüssigkeiten angeführt werden.

Mackenzie und Nichols und Nichols und Wheeler schließen aus ihren Versuchen, die sie mit Kohlensäure und Wasser anstellten, daß die Volumenvermehrung der Flüssigkeit durch Sättigung mit Kohlensäure proportional dem Absorptions-Coefficienten derselben, also proportional der eingeführten Gasmenge ist; sie betrug bei 2° 0,002144 des Gesammtvolums, bei 32° 0,001010, nahm also wie der Absorptions-Coefficient bei steigender Temperatur ab. Später fand Blümcke dieses Gesetz von der Proportionalität für den Fall bestätigt, daß keine besonders große Gasmenge unter Anwendung hohen Druckes absorbirt worden war. K. Angström fand die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für andere Gase und Flüssigkeiten bestätigt, wie es auch von E. Almén für den Fall nicht allzustarker Absorption gefunden wurde, während dies Gesetz für concentrirte Lösungen oder besonders starke Absorption, wenigstens für Ammoniak nicht mehr strenge Gültigkeit habe. K. Angström fand

ferner, daß der Absorptions-Dilatations-Coefficient sämmtlicher untersuchter Gase bei der Absorption in der nämlichen Flüssigkeit innerhalb sehr enger Grenzen sich bewege. Er weist ferner auch eine Beziehung zwischen der Größe der Absorptions-Dilatations-Coefficienten und der verschiedenen Compressibilität der betreffenden Gase in dem Sinne nach, daß Gase, die bei gleich hohem Druck ein größeres Volumen einnehmen, auch einen größeren Absorptions-Dilatations-Coefficienten besitzen. Auch wachse der Abs.-Dil.-Coeff. des nämlichen Gases im allgemeinen mit der Compressibilität der Flüssigkeiten. Angström stellte weiter das Gesetz auf, dem er allerdings nur approximative Gültigkeit zuerkennt, daß das Verhältniß zwischen zwei Abs.-Dil.-Coeff. von der Natur der absorbirenden Flüssigkeit unabhängig sei, von welchem Gesetze aber E. Almén ganz erhebliche Abweichungen fand, besonders für Wasser. K. Angström stellte auch Versuche in der Art an, daß er verschiedene Gase nach einander von ein und derselben Flüssigkeit absorbiren ließ und fand nun, daß der Abs.-Dil.-Coeff. eines Gases unverändert bleibe, wenn die Absorption in einer Flüssigkeit stattfindet, welche bereits absorbirtes Gas enthält, woraus er dann den Schluß zog, daß der Abs.-Dil.-Coeff. einer Gasmischung durch diejenigen der Bestandtheile linear berechnet werden könnte. Dieses Gesetz fand Almén bestätigt für Stickstoff in Alkohol, welcher bereits Kohlensäure absorbirt hat, wogegen die Absorption des Stickstoffs die von der Kohlensäure verursachten Volumänderungen zu beeinflussen schien, wenn schon in recht geringem Grade, um annähernd 2 %. Ostwald (W. Ostwald, Chemie I Stöchiometrie p. 634, Leipzig 1891) hat die Angström'schen Werte der Abs.-Dil.-Coeff. verschiedener Gase bei der Absorption durch Wasser mit den nach der Clausius'schen Formel berechneten Molecularvolumina verglichen und gefunden, daß die Werte der Abs.-Dil.-Coeff. und diejenigen der Molecularvolumina einander sehr nahe liegen, von derselben Ordnung seien und sich auch in demselben

Sinne ändern. Er hat hieraus gefolgert, daß die Gase bei der Absorption fast völlig auf ihr Molecularvolumen reduzirt werden. E. Almén hat hierauf hin diese Werte nochmals untersucht und gefunden, daß das Molecularvolumen und der Abs.-Dil.-Coeff. nicht in einer einfachen Beziehung zu einander stehen. Zum Schluß seiner Abhandlung berechnete er dann noch die Volumänderung von festen Körpern, die in Flüssigkeit gelöst werden, und er fand, daß dieselbe von der Beschaffenheit der Atome abhänge, aber nicht als additive Eigenschaft derselben. Hieraus schloß er nun, daß die Volumänderung nicht nur auf den physikalischen Eigenschaften der Gase, sondern auch auf ihrer chemischen Natur beruhe.

Die Frage, wie die Abs.-Dil.-Coeff. sich mit der Temperatur ändern, haben Bellati und Lussana untersucht nud gezeigt, daß der Abs.-Dil.-Coeff. mit der Temperatur wächst. Zu demselben Resultate gelangte auch Blümcke.

Es tritt uns hier also durchweg das Gesetz von der Proportionalität der Volumänderung zu der absorbirten Gasmenge entgegen. Dies Gesetz hat nun, wie vorher gezeigt wurde, allgemeine Gültigkeit nur dann, wenn die Flüssigkeit verhältnismäßig geringe Gasmengen absorbirt hat. Sobald man jedoch größere Gasquantitäten absorbiren läßt, so zeigt sich, daß die Volumzunahme keineswegs immer constant bleibt, wie es Almén bei der Absorption von Ammoniak in Wasser feststellte. Er fand diese Abweichung nicht durch direkte Beobachtung, sondern erst durch Rechnung. Da er nämlich mit der von ihm benutzten Methode mit Ammoniak nur bis etwa 0,15% und mit Schwefeldioxyd bis ungefähr 0,32% der völligen Sättigung des Wassers gekommen war, so wollte er auch noch eine Bestimmung bei hoher Sättigung gewinnen. Er bestimmte deshalb das spez. Gewicht s einer concentrirten Lösung (die nach den Tabellen von Carius etwa 18% war) von Ammoniak in Wasser und den Ammoniakgehalt p desselben vermittels Titration.

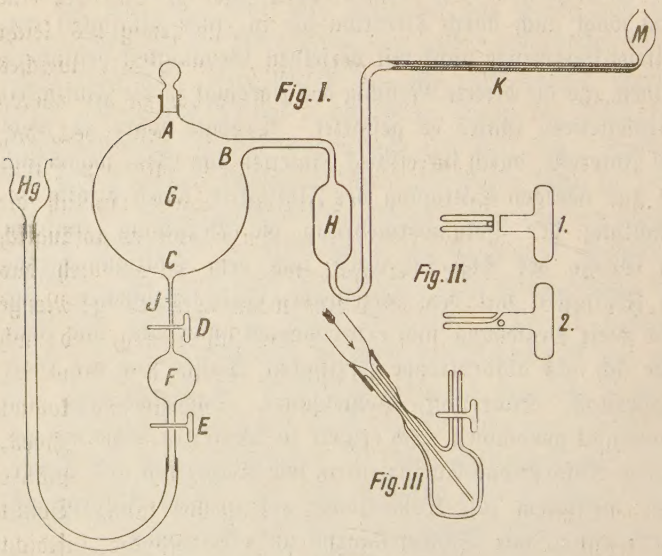
Die erhaltenen Werte setzte er dann in die Formel

$$\delta = \left\{ \frac{1}{s} - \frac{1-p}{s_0} \right\} \frac{\rho}{p}$$

ein, wo noch ρ das spez. Gewicht des Ammoniaks und s_0 das spez. Gewicht des Wassers bei 0° bedeuten, und fand so den Abs.-Dil.-Coeff. δ. Hierbei erhielt er einen etwas kleineren Wert von δ, als er vorher bei geringer Sättigung direkt beobachtet hatte. Er schloß deshalb, daß das Gesetz von der Proportionalität der Volumänderung zu der absorbirten Menge Gases wenigstens für Ammoniak keine strenge Gültigkeit mehr habe. Dieses Verfahren jedoch, durch die Bestimmung des spez. Gewichtes einer Gaslösung und des Gasgehalts derselben durch Titration die Volumänderung zu bestimmen, ist keineswegs zu empfehlen. Einerseits sind für die kleinen Volumänderungen, auf die es hier ankommt, die feinsten Methoden zur Bestimmung des spez. Gewichts von Flüssigkeiten nicht empfindlich genug, andererseits wird man wohl auch durch Titration die in einer Flüssigkeit enthaltene Gasmenge nicht mit derselben Genauigkeit bestimmen können, als die directe Messung des jedesmal in die Flüssigkeit einzuleitenden Gases es gestattet. Deshalb wäre es wohl von Interesse, durch successives Einleiten von Gas, womöglich bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit, durch direkte Beobachtung der Volumvermehrung die Beziehung zwischen der Größe des Abs.-Dil.-Coeff. und dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit dem betreffenden Gase festzustellen. Ich habe diese Beziehung nun experimentell untersucht, und zwar habe ich als absorbirende Flüssigkeit Wasser und als Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak genommen. Ich erhielt so Werte für Gase mit geringem Absorptions-Coeffizienten, wie Wasserstoff und Sauerstoff, mittlerem wie Kohlensäure und großem Absorptions-Coefficienten, wie Schwefeldioxyd und Ammoniak.

Bei der Construction des Apparates waren folgende Punkte zu beachten:

Er mußte erstens so eingerichtet sein, daß die Versuchsflüssigkeit mit der äußeren Luft nicht in Berührung kommen konnte, um so das Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern. Dann mußte er so construirt sein, daß er die Volumänderungen der Flüssigkeit direkt zu messen gestattete. Drittens mußte man die einzuführende Gasmenge ganz genau messen können, dieselbe jedesmal fast gleich groß sein, und nach 10 bis 20maligem Einleiten des Gases die Nähe des Sättigungspunktes der Flüssigkeit mit dem betreffenden Gase erreicht sein. Diesen Bedingungen dürfte der von mir benutzte Apparat völlig genügen. Derselbe wurde ganz aus Glas angefertigt. Das eigentliche Dilatometer besteht aus einem kugelförmigen Gefäße G, an welchem sich drei Oeffnungen A, B, C befinden. Die obere Oeffnung A, welche zum Füllen des Gefäßes mit der bestimmten Flüssigkeit dient, kann man durch einen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschließen. In B ist vermittels einer kurzen ziemlich engen Röhre eine



andere U-förmige Röhre angeblasen, welch letztere bei H eine Erweiterung hat. An das noch freie Ende dieser Röhre

setzt sich eine Kapillare K an, die in mm eingetheilt ist und horizontal verläuft. Am Ende dieser Kapillare ist noch ein kleines Gefäß M angeblasen. Die U-förmige Röhre ist mit Quecksilber gefüllt, das noch bis in die Kapillare steht, an welcher dann die Volumänderungen direkt abgelesen werden. Von der Oeffnung bei C, die der bei A befindlichen diametral gegenüberliegt, geht eine kurze Kapillare nach unten, die bei J zwei 1 mm von einander entfernte Kreismarken trägt. Die Kapillare wird von einem doppelt durchbohrten Hahn D unterbrochen, worauf sie sich zu einem kugelförmigen Gefäße F erweitert. Dieses Gefäß kann dann wieder durch einen doppelt durchbohrten Hahn E abgeschlossen werden. An die über den Hahn E noch etwas hinausgehende Röhre wird ein Schlauch befestigt. Derselbe geht zu einem Gefäße mit Quecksilber, vermittels dessen man dann durch Heben das in F befindliche Gas in das Dilatometergefäß G drücken kann. Um dies bequem bewerkstelligen zu können, ist an dem Quecksilberbehälter eine Schnur befestigt, die über eine feste Rolle geht. In der geraden Durchbohrung des leicht eingefetteten Hahnes D befindet sich Quecksilber, welches auch noch die darüber liegende Kapillare bis zu der oberen der beiden Kreismarken ausfüllt. Dies hat den Zweck, daß die Flüssigkeit in dem Dilatometergefäß G mit dem Hahne D nicht in Berührung kommen kann. Steht nämlich die Flüssigkeit bis zu dem eingefetteten Hahn, wie es anfänglich bei meinem Apparate der Fall war, so wird durch das Drehen des Hahnes jedesmal eine wenn auch geringe Menge der Flüssigkeit mitgerissen. Es bildet sich so nach und nach ein kleiner Kanal in der Fettschicht, durch den dann die Flüssigkeit mit der äußeren Luft in Berührung kommt und verdampft. Die beiden Kreismarken haben den Zweck, daß man den Quecksilberfaden, der sich in der kurzen Kapillare befindet, immer wieder ganz genau einstellen kann. Damit der leicht eingefettete Stöpsel bei A vollständig luftdicht schließt, und damit er nicht herausgedrückt werden kann, was leicht bei einer Neigung des Apparates infolge des

Druckes der Quecksilbersäule in der U-förmigen Röhre und der Kapillare K vorkommen kann, welch letztere übrigens auch noch etwas höher liegt als der Stöpsel, wird derselbe noch mit Siegellack zugesiegelt. Den ganzen Apparat kann man mittels dünner Kupferdrähte aufhängen. Um die Messungen bei constanter Temperatur vorzunehmen, wird der Apparat jedesmal mit schmelzendem Eis oder Schnee umgeben.

Die Füllung des Apparates geschieht in folgender Weise:

Der Apparat wird zuerst gründlich gereinigt und dann unter der Luftpumpe gut ausgetrocknet. Auf die Reinigung der Kapillaren muß man besonders große Sorgfalt verwenden, da sonst leicht Quecksilber hängen bleibt und so die Messung sehr erschwert, ja sogar ganz unmöglich macht. Nachdem dies geschehen, wird die gerade Durchbohrung des Hahnes D und die kurze Kapillare bis zu dem oberen Kreisstriche mit Quecksilber gefüllt und gleichzeitig das darüber befindliche Stück der Kapillare mittels eines Tropfens gut ausgekochten destillirten Wassers. Die U-förmige Röhre H wird ebenfalls mit Quecksilber gefüllt und zwar in der Weise, daß man dasselbe in das am Ende der Kapillare K befindliche kleine Gefäß M gießt, aus welchem es dann nach H gelangt. Man nimmt soviel Quecksilber, daß es noch etwas in die Kapillare K hineinreicht. Hierauf wird der Dampf des schon längere Zeit stark kochenden destillirten Wassers durch das Diatometergefäß G geleitet, um einenteils die darin befindliche Luft zu verdrängen, anderenteils um das Gefäß zu erwärmen. Nach längerem Durchleiten des Dampfes füllt man dann schnell das Gefäß mit dem kochenden Wasser, worauf dann der Stöpsel aufgesetzt und versiegelt wird. Beim Einfüllen muß der späteren Zusammenziehung des Wassers Rechnung getragen werden. Der Apparat wird nun in ein mit schmelzendem Eis oder Schnee angefülltes Gefäß gestellt, durch dessen trichterförmige Oeffnung das Schmelzwasser abfließen kann. Die Kapillare allein, an der man die Messungen vornehmen muß,

wird nicht mit Eis umgeben. Der Apparat bleibt nun je nach der Größe des Dilatometers 1 bis 4 Stunden im Eis stehen, damit die Versuchsflüssigkeit constante Temperatur erreiche. Alsdann wird der Stand der Queckſilberſäule in der Kapillare abgeleſen. Beim Hineinſetzen des Apparates ins Eis muß noch darauf geachtet werden, daß keine Feuchtigkeit in die Durchbohrung der Hähne gelangt; geſchieht dies aber doch einmal, ſo muß man dieſelbe mittels eines trockenen Luftſtromes, den man mittels einer Waſſerluftpumpe hindurchſaugt, wieder entfernen. Hierauf wird der Apparat an ein Geſtell gehängt, mit dem Queckſilberſchlauch verbunden, nachdem man vorher den Hahn D in die Stellung 2 der Figur II und den Hahn E in die Stellung 1 gebracht hat, ſo daß etwas Queckſilber nach F gelangt. Man ſtellt nun den Hahn E in die Stellung 2 und läßt das über ihm befindliche Queckſilber ausfließen. Hierauf läßt man, je nach dem ſpez. Gewichte des betreffenden Gaſes, dasſelbe durch den unteren oder oberen Hahn längere Zeit durchgehen, wobei man dann das austretende Gas durch geeignete Reagentien auf ſeine Reinheit prüft. Iſt dies geſchehen, ſo ſchließt man den Hahn, wo das Gas eintritt, und gleich darauf auch den anderen in der Weiſe, daß man die Hähne ſchief ſtellt. Auf dieſe Art ſteht das nun in F befindliche Gas unter dem gerade herrſchenden Atmoſphärendruck. Man lieſt nun an einem Thermometer, deſſen Queckſilberbehälter direct an die Kugel F ſtößt, die Temperatur ab, was bis auf $^1/_{10}{}^0$ C leicht geſchehen konnte, und ebenſo den Stand des Barometers. Den Hahn E bringt man nun in die Lage 1, hebt etwas das Queckſilbergefäß, bringt dann D ebenfalls in die Stellung 1 und leitet nun durch weiteres Heben des Queckſilberbehälters das Gas in G ein. Hierbei wird das in D und der darüber befindlichen Kapillare ſtehende Queckſilber heraufgedrängt, welches ſich nun über die Oeffnung C lagert und ein Gasbläschen nach dem anderen durchläßt, gleichzeitig aber verhindert, daß etwas von dem Waſſer in die Kapillare gelangt. Iſt alles Gas eingefüllt, ſo bringt

man das bei C befindliche Queckſilber mittels des zum Einfüllen des Gaſes benutzten wieder in ſeine vorherige Stellung zurück, bringt D in die Stellung 2 und läßt nun das Queckſilber in F durch Senken des Queckſilbergefäßes auslaufen, worauf man beide Hähne ſchief ſtellt. Sobald das Gas abſorbirt iſt, was man noch durch Schütteln beſchleunigen kann, bringt man den Apparat in das Gefäß mit Eis und lieſt nun die jetzige Stellung des Queckſilberfadens in der Kapillare K ab. Die Differenz zwiſchen dieſer Stellung und derjenigen vor der Abſorption giebt direct die entſtandene Volumänderung an.

Bei meinen Unterſuchungen habe ich 4 Apparate von der vorhin beſchriebenen Geſtalt benutzt. Ich teile hier ihre Dimenſionen mit und den bei ihrer Verwendung erreichbaren Genauigkeitsgrad bei der Beſtimmung der einzelnen Quantitäten.

Bei dem Apparate I für Waſſerſtoff und Sauerſtoff betrug das Volumen des Dilatometers etwa 64 ccm. Die Länge der Kapillare betrug 20 cm und ihr Inhalt von mm zu mm 0,2365 cmm. Das Volumen zwiſchen den beiden Hähnen war 132,86 cmm. Die Volumzunahme ließ ſich mit einer Genauigkeit von etwa 0,02 cmm entſcheiden. Das jedemal einzuführende Gasvolumen war ſo gewählt, daß die Abſorption in zwei Tagen immer beendigt war.

Bei dem Apparate II für Kohlenſäure betrug das Volumen des Dilatometergefäßes etwa 45 ccm. Der Zwiſchenraum zwiſchen den beiden Hähnen hatte ein Volumen von 4990,4 cmm. Der Inhalt der Kapillare von Teilſtrich zu Teilſtrich betrug 0,2457 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumzunahme ließ ſich mit einer Genauigkeit von 0,02 cmm beſtimmen. Der Fehler bei der Beſtimmung des Gasvolumens betrug etwa 2 cmm. Die Abſorption war in 1 bis 2 Tagen zu Ende.

Der Apparat III für Schwefeldioxyd hatte ein Volumen von etwa 8,6 ccm, und der Inhalt zwiſchen den beiden

Hähnen betrug 8812,4 cmm. Das Volumen der Kapillare von mm zu mm war 0,3896 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumzunahme ließ sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,04 cmm entscheiden. Der Fehler bei der Bestimmung des Gasvolumens betrug etwa 5 cmm. Die Absorption dauerte höchstens einen Tag.

Bei dem Apparate IV für Ammoniak betrug das Volumen des Dilatometergefäßes etwa 3,1 ccm. Das Volumen zwischen den beiden Hähnen war 100977 cmm; der Inhalt der Kapillare von Teilstrich zu Teilstrich betrug 0,3896 cmm und ihre Länge 30 cm. Die Volumzunahme ließ sich mit einer Genauigkeit von etwa 0,04 cmm bestimmen. Der Fehler bei der Bestimmung des Gasvolumens dürfte nicht mehr als 35 cmm betragen haben. Die Absorption dauerte zuerst etwa 2 Stunden, später länger bis zu einem halben Tage.

Es ist noch zu bemerken, daß bei den Versuchen mit Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak die Kapillare K nicht ausreichte und deshalb verschiedentlich Quecksilber herausgenommen werden mußte. So mußte bei den Versuchen mit Kohlensäure nach der vierten Absorption, mit Schwefeldioxyd nach je zwei Versuchen und Ammoniak nach jedem Versuche Quecksilber herausgenommen werden.

Eine besondere Schwierigkeit bestand noch darin, die Gase absolut rein zu erhalten, was besonders bei Schwefeldioxyd und Ammoniak der Fall war. Mußte doch Schwefeldioxyd bis etwa auf $^1/_{00}$ % und Ammoniak sogar bis etwa auf $^1/_{000}$ % rein sein, da bei den großen einzuführenden Gasquantitäten jede noch so geringe Verunreinigung sich bemerkbar machte, indem kleine Bläschen in dem Dilatometer unabsorbirt zurückblieben, und so keine Ablesungen vorgenommen werden konnten. Man konnte diese Bläschen auch nicht abschätzen, da die Volumänderungen, auf die es hier ankam, zu klein waren. Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure erhielt ich nach mehreren Versuchen genügend rein, während mir dies bei Schwefeldioxyd und Ammoniak nicht

gelingen wollte, trotzdem ich die Chemikalien als chemisch rein bezogen hatte. Es mußte also wohl atmosphärische Luft die Verunreinigung bilden. Schließlich, als alles andere nichts half, entschloß ich mich, die betreffenden Gase zu verflüssigen. Die Luft hoffte ich so, wenigstens zum weitaus größten Teile, zu entfernen, da dieselbe bei den Temperaturen, bei denen Schwefeldioxyd und Ammoniak flüssig werden, gasförmig bleibt. Zum Auffammeln der verflüssigten Gase blies ich mir ein Fläschchen aus dickwandigem Glase, das durch einen Hahn verschlossen werden konnte und außerdem noch ein Ansatzrohr hatte, durch welches das zu verflüssigende Gas einströmen, während das überschüssige Gas und die Luft durch den Hahn entweichen konnte. Das Ansatzrohr war an einer Stelle zu einer ziemlich feinen Kapillare ausgezogen. Sobald das Fläschchen gefüllt war, wurde dasselbe an der ausgezogenen Stelle des Ansatzrohres zugeschmolzen und der Hahn geschlossen. Damit derselbe nicht herausgedrückt werden konnte, da im Innern des Fläschchens nachher bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von mehreren Atmosphären herrschte, wurde der Hahn mittels dünner Kupferdrähte verschnürt, jedoch so, daß man denselben noch bequem drehen konnte. Auf diese Weise gelang es mir, Schwefeldioxyd bis auf ungefähr $^1/_{50}$ % rein zu erhalten, was für meine Zwecke genügte, da die geringe Verunreinigung von dem Wasser leicht absorbirt wurde. Für Ammoniak jedoch genügte auch dieses Verfahren noch nicht. Da nämlich das flüssige Ammoniak während des Verflüssigens durch den geöffneten Hahn mit der äußeren Luft in Berührung treten konnte, so wurde bei der niederen Temperatur ziemlich viel Luft absorbirt. Deshalb änderte ich die Einfüllung so, daß die äußere Luft mit dem Inneren des Fläschchens nicht in Berührung kommen konnte. Auch wählte ich diesmal das Volumen des Fläschchens so, daß sein Inhalt gerade für einen Versuch genügte. Ich leitete nämlich das gasförmige Ammoniak vermittels einer dünnen Kapillare, die durch das Ansatzrohr bis auf den Boden des

Fläschchens geführt wurde, längere Zeit durch dasselbe hindurch, bis alle Luft verdrängt war und schloß dann den Hahn. Am freien Ende der Ansatzröhre war ein kurzer Gummischlauch befestigt, der sich noch leicht an den oberen dickeren Teil der Kapillare legte. (Figur III.) Er schloß so die äußere Luft vollständig ab, gestattete jedoch dem überschüssigen Ammoniak, aus dem Gefäß auszutreten. War das Fläschchen gefüllt, so wurde noch während des Einströmens des Gases die Ansatzröhre an der engeren Stelle zugeschmolzen. So gelang es mir, das Ammoniak bis auf etwa $^1/_{800}$% rein zu erhalten.

Ich teile nachstehend die gewonnenen Resultate mit:

Wasserstoff, durch Wasser absorbirt.

(Apparat I.)

Das Gas wurde in einem Kipp'schen Apparate durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf granulirtes Zink dargestellt. Zum Reinigen wurde es durch destillirtes Wasser und eine Lösung von Kaliumpermanganat geleitet und schließlich durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate.

Die erste Colonne teilt das jedesmal eingeführte Gasvolumen (g) bei 0° C und 760 mm Druck in cmm mit. Die zweite Colonne das Gesammtvolumen (G) des eingeführten Gases. Die dritte Kolonne enthält den ungefähren Sättigungsgrad des Wassers mit dem betreffenden Gase in Prozenten ausgedrückt. Die vierte Kolonne teilt die jedesmalige Volumzunahme (Δv) in cmm mit; die fünfte die gesammte Volumzunahme ($\Sigma \Delta v$) in cmm. Die sechste und siebente Kolonne enthalten den Wert des Absorptions-Dilatations-Coeffizienten, das eine Mal (wie bei Almén) als das Verhältnis zwischen der Summe sämmtlicher Volumenvergrößerungen zur Summe der eingeführten Gasmengen $\left(\varepsilon = \frac{\Sigma \Delta v}{G}\right)$, das andere Mal (wie bei K. Angström) als

das Verhältnis zwischen der von jeder einzelnen eingeführten Gasmenge verursachten jeweiligen Volumenzunahme und dem Volumen dieser Gasmenge $\left(d = \frac{\Delta v}{g}\right)$

Tabelle 1.

g	G	%	$\Delta v'$	$\Sigma \Delta v'$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v'}{G}$	$d = \frac{\Delta v'}{g}$
124	124	9	0,1419	0,1419	0,001144	0,001144
250	374	28	0,2838	0,4257	0,001138	0,001135
253	627	47	0,2956	0 7213	0,001154	0,001168
251	878	65	0,2838	1,0051	0,001144	0,001130
249	1127	84	0,2838	1,2889	0,001143	0,001139
125	1252	93	0,1419	1,4308	0,001142	0,001135

Wasserstoff, durch Wasser absorbirt. (Apparat I.)

Das Gas wurde durch Erhitzen von Kaliumdrichromat und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Es wurde in einem Gasometer über Wasser aufgefangen und dann vor dem Gebrauche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Die Bezeichnungen in der Tabelle sind dieselben.

Tabelle 2.

g	G	%	$\Delta v'$	$\Sigma \Delta v'$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v'}{G}$	$d = \frac{\Delta v'}{g}$
250	250	9	0,2838	0,2838	0,001134	0,001134
374	624	23	0,4257	0,7094	0,001136	0,001138
373	997	38	0,4020	1,1115	0,001114	0,001077
386	1383	52	0,4493	1,5608	0,001128	0,001164
381	1764	67	0,4257	1,9865	0,001125	0,001117
385	2149	82	0,4493	2,4358	0,001133	0,001167
378	2527	96	0,4257	2,8615	0,001132	0,001126

Kohlensäure, durch Wasser absorbirt.

(Apparat II.)

Das Gas wurde dargestellt durch Auftröpfeln von concentrirter Schwefelsäure auf eine concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron. Getrocknet wurde es durch concentrirte Schwefelsäure.

Tabelle 3.

g	G	%	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
9480	9480	11	14,4472	14,4472	0,001523	0,001523
9425	18905	23	14,1277	28,5749	0,001511	0,001499
9380	28285	35	14,1277	42,7026	0,001511	0,001506
9395	37680	47	14,0540	56,7567	0,001509	0,001496
9535	47215	59	14,4226	71,1791	0,001506	0,001512
9710	56925	71	14,5700	85,7491	0,001507	0,001500
9760	66680	83	14,5209	100,2700	0,001506	0,001488
4865	71545	89	7,6413	107,9113	0,001504	0,001570
4835	76380	95	7,6904	115,6017	0,001513	0,001590

Schwefeldioxyd, durch Wasser absorbirt.

(Apparat III.)

Das Gas wurde dargestellt durch Auftröpfeln von concentrirter Schwefelsäure auf reines Natriumbisulfit; getrocknet wurde es durch concentrirte Schwefelsäure. Um es vollständig zu reinigen, wurde es vermittels Eis und Kochsalz verflüssigt. Die atmosphärische Verunreinigung des Gases wird, wie schon erwähnt, etwa $^1/_{80}$% betragen haben, was jedoch auf die Werte des Absorptions-Dilatations-Coefficienten keinen merklichen Einfluß ausüben dürfte. Das Fläschchen, in dem sich das verflüssigte Schwefeldioxyd

befand, wurde mittels eines kurzen dickwandigen Schlauches mit dem unteren Hahne des Apparates verbunden und dann das Gas durchströmen gelassen.

Tabelle 4.

g	G	%	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
33610	33610	5	34,8692	34,8692	0,001037	0,001037
33710	67320	10	39,7781	74,6473	0,001108	0,001180
33600	100920	15	42,6611	117,3085	0,001162	0,001269
33370	134290	20	43,0118	160,3203	0,001193	0,001288
34130	168420	25	45,1157	205,4360	0,001219	0,001321
33730	202150	30	43,4404	248,8764	0,001231	0,001288
33500	235650	35	43,9469	292,8233	0,001242	0,001311
32820	268470	40	43,6352	336,4585	0,001253	0,001329
33125	301595	45	44,2586	380,7171	0,001262	0,001336
33370	334965	50	44,6482	425,3653	0,001269	0,001338
32875	367840	55	44,3754	469,7407	0,001277	0,001349
32965	400805	60	44,7260	514,4667	0,001283	0,001356
33925	434730	65	46,1676	560,6343	0,001289	0,001360
33645	468375	70	45,9728	606,6071	0,001295	0,001366
34055	502430	75	46,8689	653,4760	0,001300	0,001376

Ammoniak, durch Wasser absorbirt.

(Apparat IV.)

Das Gas wurde durch gelindes Erhitzen einer dickflüssigen Mischung von zwei Theilen Chlorammonium und einem Teil Kalciumhydroxyd dargestellt. Getrocknet wurde es mittels Kalciumoxyds, das sich in einer etwa 1 m langen Röhre befand. Zur besseren Reinigung wurde es in der schon vorher beschriebenen Weise mittels fester Kohlensäure verflüssigt. Die atmosphärische Verunreinigung dürfte, wie schon erwähnt, etwa $^1/_{800}$ % betragen haben. Ehe ich das Gas durch den Apparat strömen ließ, füllte ich vorher noch F und einen am oberen Hahne befestigten kurzen Gummischlauch ganz mit Quecksilber an. Dasselbe ließ ich dann, nachdem ich diesen Gummischlauch mit dem Fläschchen, das das flüssige Ammoniak enthielt, fest verbunden hatte, von dem durch geringes Oeffnen des Hahnes am Fläschchen sich entwickelnden Ammoniakgase verdrängen. Ich war so sicher, daß alle Luft aus F verdrängt war.

Tabelle 5.

g	G	%	Δv	$\Sigma \Delta v$	$\delta = \frac{\Sigma \Delta v}{G}$	$d = \frac{\Delta v}{g}$
95050	95050	3	96,8545	96,8545	0,0010190	0,0010190
95015	190065	6	96,2701	193,1246	0,0010160	0,0010132
95075	285140	9	95,4520	288,5766	0,0010120	0,0010039
94370	379510	12	94,2053	382,7819	0,0010086	0,0009982
93115	472925	15	92,9975	475,7791	0,0010060	0,0009955
92875	565800	18	92,0235	567,8029	0,0010035	0,0009908
95715	661515	21	94,6728	662,4757	0,0010014	0,0009891
95425	756940	24	93,7767	756,2524	0,0009990	0,0009827
94535	851475	27	92,4910	848,7434	0,0009967	0,0009783
93950	945425	30	91,5949	940,3383	0,0009946	0,0009749
94350	1039775	33	91,8677	1032,2060	0,0009927	0,0009736
95545	1135320	36	92,8027	1125,0087	0,0009909	0,0009712
95445	1230765	39	92,6858	1217,6945	0,0009893	0,0009710
93665	1324430	42	90,8547	1308,5492	0,0009880	0,0009699
94940	1419370	45	91,9454	1400,4946	0,0009867	0,0009684
94770	1514140	48	91,6339	1492,1285	0,0009854	0,0009669
95205	1609345	51	91,9066	1584,0341	0,0009842	0,0009653
94875	1704220	54	91,4780	1675,5121	0,0009831	0,0009641

Um nun noch zu untersuchen, welche Dichte die vom Wasser absorbirten Gase nach der Absorption besitzen, habe ich in der folgenden Tabelle ihre spez. Gewichte aus den in den vorhergehenden Tabellen gefundenen Werten für die Absorptions-Dilatations-Coefficienten berechnet. Bezeichnet nämlich s_1 das spez. Gewicht des betreffenden Gases, s_2 das spez. Gewicht desselben Gases nach der Absorption im Wasser

und ist δ die von der Volumeinheit des Gases hervorgerufene Volumzunahme der Flüssigkeit, so ist $s_2 = \frac{s_1}{\delta}$

Ich habe nun, um die Aenderung des spez. Gewichtes des absorbirten Gases infolge des verschiedenen Gasgehaltes des Wassers zu zeigen, den jedesmaligen Wert des spez. Gewichtes s_2 berechnet. Die erste Colonne der Tabelle enthält den ungefähren Sättigungsgrad des Wassers mit dem betreffenden Gase in Procenten ausgedrückt und zwar von je 10 % zu 10 %. In jeder folgenden Colonne stehen die betreffenden Werte der spez. Gewichte s_2 für ein bestimmtes Gas. Die letzte Reihe enthält dann noch die aus den „Phys. Chem. Tabellen von Landolt und Börnstein" entnommenen Werte für die spez. Gewichte der verflüssigten Gase.

Tabelle 6.

%	SO_2	CO_2	O	NH_3	H
10	2,5825	1,2904	1,2604	0,7526	0,0782
20	2,3985	1,3007	1,2582	0,7606	—
30	2,3245	1,3024	—	0,7658	0,0786
40	2,2836	—	1,2831	0,7699	—
50	2,2548	1,3050	1,2671	0,7739	0,0776
60	2,2302	1,3041	—	—	0,0782
70	2,2096	1,3050	1,2705	—	—
80	—	1,3067	1,2615	—	0,0783
90	—	1,3033	—	—	0 0784
95	—	1,2990	1,2626	—	—
flüssig O°	1,4336	0,9471	bei −129,5° 0,7555	0,6364	bei 275 Atm. 0,025

Sehen wir nun zu, wie die Resultate meiner Versuche sich zu dem für die Volumänderungen angegebenen Gesetze verhalten.

Wir finden bei den beiden ersten Tabellen für Wasserstoff und Sauerstoff, daß die Werte der Absorptions-Dilatations-Coefficienten δ und d nur wenig hin und her schwanken und sich nur wenig von einem mittleren Werte entfernen. Für Kohlensäure finden wir die δ und d anfangs etwas abnehmen, dann konstant bleiben, um schließlich wieder bei ungefähr 90% anzusteigen und zwar die d-Werte über den Anfangswert hinaus. Bei Schwefeldioxyd finden wir für die δ-Werte eine stetige Zunahme, während die d bis 25% eine Zunahme, dann eine Abnahme erleiden, bei 40% wieder ihren Wert bei 25% erreichen und dann stetig steigen. In der Tabelle 5 für Ammoniak fallen sowohl die δ wie die d, wenn auch nicht bedeutend, so doch ganz stetig. Diese Aenderungen und ihr gegenseitiges Verhalten zeigt ganz deutlich die graphische Darstellung der δ-Werte. Nimmt man als Abscissen die Sättigungsgrade des Wassers mit dem betreffenden Gase in Prozenten ausgedrückt und als Ordinaten die Werte der δ, so sieht man, daß die Kurven für Wasserstoff und Sauerstoff fast horizontal verlaufen, während die für Kohlensäure schwach gegen die Abscissenaxe gekrümmt ist. Bei den Kurven für Ammoniak und besonders für Schwefeldioxyd sieht man ganz deutlich, wie die Werte von Ammoniak stetig abnehmen und die von Schwefeldioxyd ebenso, jedoch viel schneller, zunehmen. Die Kurve von Schwefeldioxyd schneidet außerdem, wie man sieht, diejenigen von Wasserstoff und Sauerstoff und in ihrer Verlängerung diejenige des Ammoniak. Dies bedeutet, daß die Werte der Absorptions-Dilatations-Coefficienten von Schwefeldioxyd bei etwa 4% mit denen des Ammoniak, bei ungefähr 12% mit denen des Sauerstoffs und bei etwa 13% mit denen des Wasserstoffs übereinstimmen.

Wir finden also, daß für wenig absorbirbare Gase, wie Wasserstoff und Sauerstoff, das Gesetz von der

Proportionalität der Volumzunahme gegenüber der absorbirten Gasmenge volle Gültigkeit besitzt. Dies Gesetz gilt jedoch nicht mehr für stärker absorbirbare Gase, wie dies die Tabellen 4 und 5 mit ihren langen Beobachtungsreihen zeigen, wo die δ-Werte mit G entweder stetig wachsen oder abnehmen.

Diese Erscheinung findet man auch bestätigt, wenn man die Absorptions-Dilatations-Coefficienten berechnet aus den Bestimmungen der spez. Gewichte wässriger Gaslösungen bei verschiedenem Prozentgehalt an Gas, welche von Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99 p. 164, 1856), Topsoë (Ber. d. D. Chem. Gesellsch. Bd. 3 p. 404, 1870), Giles und Schearer (Journ. Soc. Chem. Industry Bd. 4 p. 303), Lunge und Wiernick (Zeitschr. f. angew. Chemie 1889) und Lunge und Marschlewski (Zeitschr. f. angew. Chemie 1891) ausgeführt worden sind.

Ich führe hier einige dieser Werte an, wie sie von E. Almén berechnet worden sind.

Tabelle 7.

Ammoniak Temp. 15°		Schwefeldioxyd Temp. 15,5°		Chlorwasserstoff Temp. 15°		Bromwasserstoff Temp. 14°		Jodwasserstoff Temp. 18°	
Gew.-Proz.	δ	Gew.-Proz.	δ	Gew.-Proz.	δ	Gew.-Proz.	δ	Gew.-Proz.	δ
0,45	0,001101	1	0,00140	0,16	0,00081	1	0,00112	1	0,00120
8,33	0,001084	4	0,00145	9,16	0,00085	4	0,00116	3	0,00162
20,49	0,001068	7	0,00147	20,97	0,00089	5	0,00118	15	0,00170
28,33	0,001061	10	0,00149	30,55	0,00091	10	0,00116	45	0,00163
34,95	0,001054	13	0,00151	39,11	0,00093	15-49	0,00115	58	0,00162

Wir sehen also auch hier, daß bei Ammoniak eine continuirliche Abnahme der δ-Werte sich zeigt, während bei Schwefeldioxyd die δ-Werte stetig wachsen, genau so wie es meine Versuche ergeben haben. Bei Chlorwasserstoff

steigen die Werte von δ ebenfalls. Bei Brom- und Jodwasserstoff wachsen die δ-Werte anfänglich, um nachher wieder abzunehmen. Was die Kohlensäure anbetrifft, fand auch Blümcke, daß δ mit wachsender Concentration bei hohen Sättigungsgraden gesteigert wird, wenn auch allerdings die Aenderungen von δ recht klein zu sein scheinen. (Der offenbare Unterschied zwischen den in der Tabelle angegebenen Werten und den von mir gefundenen dürfte dadurch zu erklären sein, daß diese Werte in der Tabelle 7 aus den spez. Gewichten der Gaslösungen berechnet worden sind. Weil in dem vorliegenden Falle die Methoden der spez. Gewichtsbestimmungen nicht empfindlich genug sind, so können auch die berechneten Werte für δ nicht genau sein.)

Sehen wir uns nun in der Tabelle 6 die Werte der spez. Gewichte der im Wasser absorbirten Gase an, so finden wir, daß sich dieselben in ähnlicher Weise wie die δ ändern, nur daß sie natürlich, wenn die δ-Werte zunehmen, kleiner werden, wenn die δ dagegen abnehmen, wachsen. Vergleicht man nun diese Werte für die spez. Gewichte der gelösten Gase mit denjenigen der verflüssigten Gase, so findet man die auffallende Thatsache, daß die im Wasser gelösten Gase ein größeres spez. Gewicht besitzen, als die verflüssigten Gase selbst. Dasselbe ist der Fall bei der Absorption von Acetylen in Aceton und von Wasserstoff in Palladium, aus welch letzterem das spez. Gewicht des im Palladium absorbirten Wasserstoffs gleich 0,62 berechnet worden ist. Wie man sieht, handelt es sich hier um ganz bedeutende Unterschiede, und es müssen daher ungeheure Kräfte sein, mit denen die einzelnen Molekule sich anziehen. Nach den Bestimmungen von Natterer berechnet, muß der Druck, welcher nöthig sein würde, um das Gas auf dasselbe Volumen zu comprimiren, um das es bei der Absorption durch Wasser das Volumen des letzteren vermehrt, 2500 bis 3000 Atmosphären betragen.

Was eine theoretische Erörterung der Volumänderungen von Flüssigkeiten durch Absorption von Gasen betrifft, so ist eine solche mit großen Schwierigkeiten verbunden, und bis

jetzt ist es noch nicht gelungen, ein allgemein gültiges Gesetz hierfür aufzustellen. Betrachtet man die Absorptions-Dilatations-Coeffizienten verschiedener Gase bei der Absorption in verschiedenen Flüssigkeiten, so findet man, daß diese Größe sowohl abhängt von der Natur des Gases als auch der der Flüssigkeit. Auch sieht man, daß die Volumänderungen nicht bei allen Gasen analag verlaufen, sondern einmal sind sie constant, und ein ander Mal nehmen sie zu oder ab. Man hätte eigentlich erwarten müssen, daß, wenn die Volumänderungen auf einer rein physikalischen Eigenschaft der Gase beruhen, diese Aenderungen bei zunehmender Concentration sich vergrößern würden. Den Vorgang bei der Absorption kann man sich nämlich so denken, daß ein jedes Flüssigkeitsmolekül sich mit einer Hülle von verdichteten Gasmolekülen umgibt, die mit zunehmender Concentration immer dicker wird. Nun müßten infolge der gegenseitigen Anziehung die Gasmoleküle, welche direkt das Flüssigkeitsmolekül umgeben, größere Dichte besitzen als die nächstfolgenden, und diese wieder größere als die ihnen benachbarten u. s. w., so daß schließlich in einer gewissen Entfernung die Anziehungskraft nicht mehr ausreicht, um die Gasmoleküle zu verdichten, das Gas also nicht mehr absorbirt wird. In dieser Weise würden sich also Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff bei der Absorption in Wasser verhalten, bei welchen eine stetige Zunahme der Volumänderungen stattfindet. Bei den anderen bisher untersuchten Gasen ist dies jedoch nicht der Fall, wo man für Ammoniak sogar eine stetige Abnahme der δ-Werte findet. Es müssen also noch Kräfte ganz verwickelter Art hier mitwirken, welche wahrscheinlich nicht nur auf den physikalischen Eigenschaften der Gase, sondern auch auf ihrer chemischen Natur beruhen.

Thesen.

1. Die Cohärerwirkungen werden nicht durch eine mechanische Erregung erzeugt, sondern sie sind immer an eine Potentialdifferenz von bestimmtem Mindestmaß geknüpft.
2. Bei der Absorption von Gasen in Wasser ist für wenig absorbirbare Gase die Volumzunahme proportional der absorbirten Gasmenge; bei stark absorbirbaren Gasen ist dies jedoch nicht mehr der Fall.
3. Die von einer electrisirten Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe nehmen keine Electricität mit sich.
4. Die Unipolarinduktion kann nicht zur Erklärung der Luftelectricität herbeigezogen werden.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Ernst Wenzel, katholischer Confession, am 1. August 1877 zu Bernkastel als Sohn der Eheleute Apotheker Karl Wenzel und Klara Lauerburg.

Nach neunjährigem Besuch das Realgymnasiums zu Trier erhielt ich daselbst Ostern 1896 das Reifezeugniß und widmete mich dann an der Universität Freiburg i. Br. dem Studium der Rechtswissenschaften. Ostern 1897 ließ ich mich an der Universität Bonn in der philosophischen Fakultät immatrikuliren und widmete mich von nun an dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften.

Folgende Herren Professoren und Dozenten sind meine Lehrer gewesen:

Anschütz, Bender †, Bäumker, Clemen, Cosack, Curtius, Eisele, Elter, Gothein, Hagenbach, Heffter, Kayser, Kortum, Küstner, Laspeyres, Lipschitz, Litzmann, Meyer, Mönnichmeyer, Pohlig, Rauff, Schlesinger, Schlüter, Straßburger, Studniczka, Weißenfels.

Ihnen allen gebührt mein Dank.

Besonderen Dank schuldige ich dem Herrn Prof. Dr. H. Kayser, dem Veranlasser und wohlwollenden Förderer dieser Arbeit.